

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-259704

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/00	C E R		C 0 8 J 5/00	C E R
B 2 9 C 61/06		7639-4F	B 2 9 C 61/06	
B 2 9 D 23/00		7726-4F	B 2 9 D 23/00	
B 3 2 B 7/02	1 0 6		B 3 2 B 7/02	1 0 6
7/10			7/10	

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-86306

(22) 出願日 平成7年(1995)3月17日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 西川 信也

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電

気工業株式会社大阪製作所内

(74) 代理人 弁理士 青木 秀實 (外1名)

(54) 【発明の名称】 架橋チューブ及び熱収縮チューブ

(57) 【要約】

【目的】 無色で透明性に優れ、しかも内径変化の経時的変化の少ないアイオノマー樹脂を主体とする架橋チューブ及び熱収縮チューブを提供する。

【構成】 エチレンとアクリル酸もしくはメタクリル酸の共重合体の分子間が金属イオンで架橋された構造のアイオノマー樹脂に、可塑剤をアイオノマー樹脂に2~20重量%含有する樹脂組成物からなる架橋チューブ及び熱収縮チューブ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンとアクリル酸もしくはメタクリル酸の共重合体の分子間が金属イオンで架橋された構造のアイオノマー樹脂に、可塑剤をアイオノマー樹脂に2～20重量%含有する樹脂組成物からなることを特徴とする架橋チューブ。

【請求項2】 請求項1記載の樹脂組成物からなることを特徴とする熱収縮チューブ。

【請求項3】 内面に接着剤層又は粘着剤層が形成されていることを特徴とする請求項2記載の熱収縮チューブ。

【請求項4】 接着剤層がエチレン・アクリル酸エチル・一酸化炭素共重合体を主体とする樹脂組成物であることを特徴とする請求項3記載の熱収縮チューブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、無色で透明性に優れた架橋チューブ及び熱収縮チューブを提供することを目的とする。さらに、本発明は、内面に接着剤層もしくは粘着剤層を有する無色で透明性に優れた熱収縮チューブを提供することを目的とする。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、架橋チューブや熱収縮チューブは、電線、ケーブルの端末部や接続部の絶縁や外傷からの保護、鋼管や各種パイプの接続部の保護、防水、防食等の用途で幅広く使用されている。これらの中でも、防水、防食が必要とされる用途では、熱収縮チューブの内面に粘着剤層、より好ましくは接着剤層が設けられた構造の熱収縮チューブが用いられている。図1はこのような熱収縮チューブの一例の横断面図で、1は熱収縮チューブ層、2は接着剤層である。

【0003】又用途によっては、架橋チューブや熱収縮チューブを被覆した後に、内部の様子が目視で確認できることが要求される場合があり、このような用途では透明なポリ塩化ビニルやポリエチレンテレフタレート樹脂、アイオノマー樹脂等からなる架橋チューブ、熱収縮チューブが使用されている。

【0004】しかし、近年ポリ塩化ビニルを焼却すると塩化水素が発生するといった環境問題の点から、ハロゲン系元素を含まない原料から作られる熱収縮チューブが求められてきた。又ポリエチレンテレフタレート樹脂を用いた熱収縮チューブは、熱収縮作業中に径方向だけでなく、長手方向にも大きく収縮するという問題がある。又ポリエチレンテレフタレート樹脂を用いたチューブでは、柔軟性が不足し、厚肉のチューブでは取り回しができない等の問題がある。

【0005】アイオノマー樹脂を用いた架橋チューブ及び熱収縮チューブは、エチレンとアクリル酸もしくはメタクリル酸の共重合体で分子間が亜鉛イオンやナトリウ

ムイオン等の金属イオンで架橋された構造のものが知られている。

【0006】アイオノマー樹脂からなる架橋チューブを製造する方法としては、熱溶融押出機等を使用して、アイオノマー樹脂をチューブ状に成形した後、電子線等の電離放射線を照射する方法により架橋し、架橋チューブを得る。又アイオノマー樹脂からなる熱収縮チューブを製造する方法としては、熱溶融押出機等を使用してアイオノマー樹脂をチューブ状に成形した後、電子線等の電離放射線を照射する方法により架橋し、架橋後、加熱条件下でチューブ状成形物の内部に圧縮空気を送り込む等の方法により、拡張して冷却固定する方法が一般的である。

【0007】内面に接着剤層を有するアイオノマー樹脂からなる熱収縮チューブは、ポリアミド等の接着性樹脂成形物とアイオノマー樹脂成形物を溶融共押出する方法により、アイオノマー樹脂単体の熱収縮チューブを製造する場合と同様の方法で得ることができる。

【0008】アイオノマー樹脂を主体とする樹脂組成物からなる架橋チューブ及び熱収縮チューブは、透明性にすぐれる上、ハロゲンを含まないため燃焼時に有毒ガスを発生せず、又ポリエチレンテレフタレート製の熱収縮チューブのような長手方向の収縮や柔軟性の不足による取り回しの悪さ等の問題がない利点がある。

【0009】ところが、アイオノマー樹脂の架橋チューブや熱収縮チューブ及び内面に接着剤層を有する構造のアイオノマー樹脂の熱収縮チューブを製造する場合には、チューブを押出し後、及び、膨張拡張後に、室温付近でも内径が数日～数週間かけて経時的収縮し、チューブの寸法精度を向上させるのが困難である。

【0010】又押出し後にチューブを50～60℃でアニール処理することで、チューブの内径寸法変化を数日程度に短縮することができるが、内層接着剤付きのチューブではアニールにより内面が密着しアニールすることができず、又膨張拡張後の熱収縮チューブでは50～60℃のアニールで熱収縮を開始するので、アニール処理を行うことができない。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者はかかる問題について鋭意検討した結果、アイオノマー樹脂を主体とする架橋チューブ、熱収縮チューブ及び内面に接着剤層を有する構造の熱収縮チューブであっても、架橋チューブ及び熱収縮チューブを構成する樹脂組成物が、エチレンとアクリル酸もしくはメタクリル酸の共重合体であって、分子間が金属イオンで架橋された構造のアイオノマー樹脂に可塑剤を2～20重量%含有する樹脂組成物を用いることにより、この樹脂組成物を押出し後、30℃で1日放置すると、内径の収縮が停止し、その後経時的に寸法変化せず安定することを見出し、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

3

【0012】即ち、本発明の特徴は、(1) アイオノマー樹脂を主体とする樹脂組成物からなる架橋チューブ及び熱収縮チューブであって、該アイオノマー樹脂がエチレンとアクリル酸もしくはメタクリル酸との共重合体の分子間が金属イオンで架橋された構造のアイオノマー樹脂であり、アイオノマー樹脂に可塑剤を2~20重量%含有する樹脂組成物からなるものであり、(2) 内面に接着剤層又は粘着剤層が形成されている熱収縮チューブ、にある。

【0013】

【作用】本発明のアイオノマー樹脂において、分子間を架橋させる金属イオンとしては、亜鉛イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンが特に好ましいが、これに限定されるものではない。

【0014】可塑剤としては、例えばフタル酸エステル、アジピン酸エステル、アゼライン酸エステル、正磷酸エステル、セバジン酸エステル、トリメリット酸エステル、ピロメリット酸エステル、パラフィン系オイル、芳香族系オイル、ナフテン系オイル等が挙げられる。可塑剤の移行、ブルーム等を考慮すると反応型の可塑剤が特に好ましく、2官能もしくは3官能の可塑剤から選ばれる。

【0015】2官能、3官能の可塑剤としては、アクリレート、シアヌレート、イソシアヌレート等を用いることができ、具体的には、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールメタクリレート、トリメチロールプロパンアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリアリルシアスレート、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられ、これらは1種又は2種以上混合して用いてもよい。

【0016】可塑剤の添加量は、アイオノマー樹脂に対して2重量%未満では収縮抑制の効果が出ず、又20重量%を越えると膨張拡張後の内径収縮が非常に大きくなるとともに、可塑剤のブルームが多くなり事実上使用できない。

【0017】又本発明の熱収縮チューブの接着剤層に用いられる接着剤樹脂組成物としては、重合脂肪酸とポリエチレンポリアミン、各種ジアミンとの重縮合反応によって製造される熱可塑性のポリアミン樹脂のほか、熱可

4

塑性飽和共重合ポリエステル樹脂、エチレンエチルアクリレート-酸化炭素共重合体を主体とする樹脂組成物が挙げられ、金属や各種の物質に対する接着性の観点から好ましく使用できるが、接着性樹脂の吸水性や透明性、着色性の観点から、エチレンエチルアクリレート-酸化炭素共重合体を主体とする樹脂組成物が特に好ましく使用できる。

【0018】本発明のアイオノマー樹脂中には必要に応じて酸化防止剤、光安定剤、熱安定剤、滑剤等の各種添加剤を配合することができ、又接着剤樹脂組成物中には、熱収縮チューブの製造工程中の電子線照射工程での接着性樹脂組成物の架橋を防ぐ目的で各種の架橋禁止剤を配合することが好ましい。

【0019】

【実施例】表1、表3記載の樹脂組成物を作製し、溶融押出機を使用してアイオノマー樹脂チューブ（内径8mmφ、肉厚1.0mm）を作製した。又表2、表4記載の樹脂組成物及び接着剤組成物を作製し、溶融共押出機を使用して、内面に接着剤層を有する構造のアイオノマー樹脂チューブ（内径8mmφ、肉厚0.5mm、接着剤層の厚み1.0mm）を作製した。これらのチューブについて、その後経時的に起こる内径、外径の収縮を調査した。

【0020】これらのチューブに加速電圧1MVの電子線を100KGy照射し、その後150℃に設定した恒温槽内に投入し、チューブの内部に圧縮空気を送り込む方法でチューブ外径が20mmφになるように拡張し、冷却固定して熱収縮チューブとし、経時的に起こる内径、外径の収縮を調査した。これらの熱収縮チューブは無色で透明性に優れていた。

【0021】チューブ押出し後の内径収縮率は、押出し後30℃で1日経過したチューブ内径と、30℃で7日間経過した内径の比で表わし、下式により求めた。

収縮率(%) = $100 \times \{1 - (7日後の内径 / 1日後の内径)\}$

又膨張拡張後の内径収縮率についても同様に、膨張拡張後30℃で1日経過したチューブ内径と、30℃で7日間経過した内径の比で表わし、上式により求めた。可塑剤のブルームについては目視で評価した。

【0022】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
(※1) チーフ層のアイノマ-樹脂組成物	アイノマ-樹脂(1) ／可塑剤(2) =100/2 (重量比)	アイノマ-樹脂(1) ／可塑剤(2) =100/20 (重量比)	アイノマ-樹脂(1) ／可塑剤(3) =100/5 (重量比)	アイノマ-樹脂(1) ／可塑剤(2) ／可塑剤(3) =100/5/5 (重量比)
透明性	◎	◎	◎	◎
押し出し後の内径収縮の経時変化	0.5%	1.0%	0.6%	0.7%
膨張後の内径収縮の経時変化	0.7%	1.2%	0.1%	0.8%
可塑剤のブルーム	◎	○	◎	○
総合評価	◎	○	◎	○

【0023】

* * 【表2】

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
(※1) チーフ層のアイノマ-樹脂組成物	アイノマ-樹脂(1) ／可塑剤(2) =100/2 (重量比)	アイノマ-樹脂(1) ／可塑剤(2) =100/20 (重量比)	アイノマ-樹脂(1) ／可塑剤(3) =100/5 (重量比)	アイノマ-樹脂(1) ／可塑剤(2) ／可塑剤(3) =100/5/5 (重量比)
接着剤層の接着性樹脂組成物	エチレン-エチルアクリレート -酸化炭素共重合体 (※2)	熱可塑性ポリアミド 樹脂 (※3)	エチレン-エチルアクリレート -酸化炭素共重合体 (※2)	エチレン-エチルアクリレート -酸化炭素共重合体 (※2)
透明性	◎	◎	◎	◎
押し出し後の内径収縮の経時変化	0.6%	1.0%	0.8%	0.9%
膨張後の内径収縮の経時変化	0.8%	1.5%	0.3%	0.8%
可塑剤のブルーム	◎	○	◎	○
総合評価	◎	○	◎	○

【0024】

※30※ 【表3】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
(※1) チーフ層のアイノマ-樹脂組成物	アイノマ-樹脂(1) =100 (重量比)	アイノマ-樹脂(1) ／可塑剤(2) =100/1 (重量比)	アイノマ-樹脂(1) ／可塑剤(3) =100/25 (重量比)	アイノマ-樹脂(1) ／可塑剤(2) ／可塑剤(3) =100/15/15 (重量比)
透明性	◎	◎	◎	◎
押し出し後の内径収縮の経時変化	2.5%	2.0%	2.0%	3.0%
膨張後の内径収縮の経時変化	4.0%	3.5%	6.0%	10.0%
可塑剤のブルーム	◎	◎	×	×
総合評価	×	×	×	×

【0025】

【表4】

	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
(*1) チューブ層のアイオノマー樹脂組成物	アイオノマー樹脂(1) =100 (重量比)	アイオノマー樹脂(1) /可塑剤(2) =100/1 (重量比)	アイオノマー樹脂(1) /可塑剤(3) =100/25 (重量比)	アイオノマー樹脂(1) /可塑剤(2) /可塑剤(3) =100/15/15 (重量比)
接着剤層の接着性樹脂組成物	エチレン-エチルアクリレート- 酸化炭素共重合体 (*2)	熱可塑性ポリアミド 樹脂 (*3)	エチレン-エチルアクリレート- 酸化炭素共重合体 (*2)	エチレン-エチルアクリレート- 酸化炭素共重合体 (*2)
透明性	◎	◎	◎	◎
押し出し後の内径収縮の経時変化	3.0%	2.5%	5.0%	6.0%
膨張後の内径収縮の経時変化	6.0%	4.0%	8.0%	11.0%
可塑剤のブルーム	◎	◎	×	×
総合評価	×	×	×	×

【0026】表中の使用樹脂等は次の通りである。

アイオノマー樹脂(1)：メルトフローレート0.7、融点88℃、金属イオン＝亜鉛イオン

可塑剤(2)：ジメチルフタレート

可塑剤(3)：ネオペンチルグリコールジメタクリレート

(*1) アイオノマー樹脂 100重量部に対し、イルガノックス1010 (チバガイギー製、商品名) を1重量部を共通に配合した。

(*2) メルトフローレート50 (150℃、荷重2160g) エチレンエチルアクリレート-酸化炭素共重合体 100重量部に対し、t-ブチルヒドロキシトルエンを3重量部配合した。

(*3) 熔融粘度30～60ポイズ (210℃)、軟化点 125℃

熱可塑性ポリアミド樹脂 100重量部に対し、t-ブチルヒドロキシトルエンを3重量部配合した。

【0027】表2の実施例5～8の熱収縮チューブを、外径が10mmφのポリ塩化ビニル製パイプに被せ、120℃の恒温槽内で3分間加熱したところ、ポリ塩化ビニル製のパイプに良くフィットして熱収縮し、手で剥がすことができなかった。

【0028】表1の実施例1～8のように、熱収縮チューブ層が可塑剤を適量含んだアイオノマー樹脂からなる場合、押し出し後、膨張拡張後の内径収縮が著しく減少し、寸法精度の優れた熱収縮チューブが得られた。実施例3は反応性可塑剤を使用していることから可塑剤のブルームが減少し、より好ましい。実施例4は2種類の可塑剤を混合したものであるが、合計量が適量であれば混合しても特性に悪影響を与えることはない。

【0029】実施例5～8では熱収縮チューブ層が可塑剤が適当な量添加されたアイオノマー樹脂を使用することにより、内面に接着剤層をもつ熱収縮チューブを得ることができ、さらに、実施例5、7、8のように接着剤層にエチレンエチルアクリレート-酸化炭素共重合体を主体とする接着性樹脂組成物を使用したものは着色がない利点がある。

【0030】これに対し、比較例1のように可塑剤を含まないアイオノマー樹脂では、押し出し後及び膨張拡張後に経時的に収縮して寸法精度の優れたチューブは得られない。又比較例2のように、可塑剤の添加量が少ないと、入れないときと同様に、押し出し後及び膨張拡張後に経時的に収縮して寸法精度の優れたチューブは得られない。さらに、比較例3、4に示すように、可塑剤の添加量が多すぎる場合には、特に膨張拡張後の経時的な収縮が大きいの。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、無色で透明性に優れ、しかも内径収縮の経時変化の少ない架橋チューブ、熱収縮チューブ及び無色で透明性に優れた接着剤層を有する構造の熱収縮チューブが得られる。しかも、可塑剤の移行等の問題がなく、架橋チューブ、熱収縮チューブの応用分野における利用価値は極めて大きい。

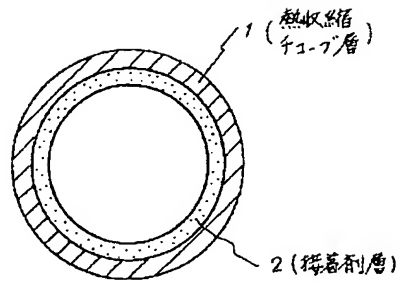
【図面の簡単な説明】

【図1】内面に接着剤層を有する構造の熱収縮チューブの横断面図である。

【符号の説明】

- 1 熱収縮チューブ層
- 2 接着剤層

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/16	1 0 1		B 3 2 B 27/16	1 0 1
27/28			27/28	
C 0 8 L 23/26	L D P		C 0 8 L 23/26	L D P
C 0 9 J 7/02	J H R		C 0 9 J 7/02	J H R
H 0 1 B 7/18			H 0 1 B 7/18	
// B 2 9 K 23:00				
105:02				
105:24				